

(19) 대한민국특허청 (KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶
 C01F 17/00
 B01J 23/10

(45) 공고일자 2001년09월17일
 (11) 등록번호 10 - 0295168
 (24) 등록일자 2001년04월25일

(21) 출원번호	10 - 1994 - 0002426	(65) 공개번호	특 1994 - 0019602
(22) 출원일자	1994년02월08일	(43) 공개일자	1994년09월14일

(30) 우선권주장 9301450 1993년02월10일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 로디아 쉬미
프랑스공화국 92408 꼬르브브와 깨뿔두메 25

(72) 발명자 띠에리쇼팽
프랑스공화국 93200 생네니베지당스 플로랑디튀오 쿠스뜨뻬령 44
가브리엘빌딘
미합중국 08540 뉴저지주 프린스턴 고돈웨이 25

(74) 대리인 주성민

심사관 : 김상윤

(54) 지르코늄 및 세륨의 혼합산화물 기재 조성물의 제조방법, 및 이로부터 얻어진 조성물 및 이 조성물의 용도

요약

본 발명은 (i) 세륨 줄을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_2 에 대한 지르코늄 줄을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_1 의 비 r 이 5 이상이 되는 지르코늄 줄 및 세륨 줄을 최종 목적 조성물의 비에 대응하는 화학양론적 비로 혼합하는 단계, (ii) 상기 혼합물에 염기를 첨가하는 단계, (iii) 이와 같이 하여 생성된 침전물을 회수하는 단계, 및 최종적으로 (iv) 상기 회수된 침전물을 하소시키는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 열적으로 안정한 고비표면적을 갖는 지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물 기재 조성물의 제조 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 방법으로 얻을 수 있는 고비표면적 ($> 10 \text{ m}^2/\text{g}$) 의 혼합 산화물 기재 조성물, 및 측매 및 (또는) 측매 지지체, 특히 자동차 후기 연소분야에 응용하기 위한 측매 및 (또는) 측매 지지체를 제조하기 위한 그의 용도를 제공한다.

명세서

[발명의 명칭]

지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물 기재 조성물의 제조 방법, 및 이로부터 얻어진 조성물 및 이 조성물의 용도

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 개선된 비표면적, 특히 열적으로 안정한 고비표면적을 가져서, 접촉 반응 분야, 특히 자동차 후 연소 분야에 서 예를 들면 측매 자체로서 및(또는) 측매 지지체로서의 용융에 특히 적합할 수 있는 지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물 기재 조성물의 신규 제조 방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 신규하고 유용한 산업용 생성물인 상기 방법으로 제조될 수 있는 혼합 산화물 기재 조성물에 관한 것이다.

최종적으로, 본 발명은 상기 조성물의 용도 중 일부 용도에 관한 것이다.

요즘, 지르코늄 산화물 및 세륨 산화물은 특히 중요하고 유리한 두 가지 성분으로서 대두되고 있다; 따라서, 예를 들면 이 두 산화물은 모두 다관능성으로 알려진 측매, 특히 내연 기관으로부터 배출되는 배기 가스 처리를 위해 이용되는 측매를 위한 많은 조성물에서 단독으로 이용되거나 또는 병용되는 경우가 증가하여 빈번해지고 있다. 다관능성이라는 용어는 배기 가스에 존재하는 물질, 특히 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 뿐만 아니라 또한 이 가스에 존재하는 물질, 특히 질소 산화물의 환원을 수행할 수 있는 측매("삼원" 측매)를 의미한다. 이러한 측매들은 그들의 조성 및 작용 원리 모두에 있어서 이미 문헌에 광범위하게 기재되어 있으며 많은 특허 및(또는) 특히 출원의 주제를 구성하고 있다는 것을 알 수 있을 것이다.

상기 사실을 설명하려는 시도에서 현재까지 진척되어 온 과학적 이유가 다소 불확실하며 사실상 다소 모순적인 것처럼 여겨지지만, 그럼에도 불구하고 현재로서는 지르코늄 산화물 및 세륨 산화물 모두를 함유하는 산업용 "삼원" 측매가 이 두 산화물을 전혀 함유하지 않거나 또는 두 산화물 중 어느 하나를 함유하지 않은 측매에 비해 전반적으로 더 효율적이라는 것이 확립되어 있는 것처럼 보인다.

상기와 같은 측매에서, 특이적인 측매 기능을 발휘하고(거나) 백금, 로듐 및 기타 다른 귀금속과 같은 다른 측매 성분을 위한 단순한 지지체 기능을 발휘할 수 있는 지르코늄 산화물 및 세륨 산화물은 일반적으로 비혼합 형태로 존재한다. 즉, 최종 측매에서 이 두 성분은 상당히 다른 산화물 입자들이 단순히 물리적으로 혼합된 혼합물 형태로 존재한다. 이것은 지르코늄 산화물 및 세륨 산화물을 기재로 하는 이를 측매가 주로 대응하는 산화물 분말을 친밀하게 혼합시키거나 또는 별법으로 열에 의해 이를 산화물로 분해되는 전구체들 친밀하게 혼합시킴으로써 얻어진다는 사실에 부분적으로 기인한다.

현재로서는, 여러가지 이유 때문에 측매 조성물에 지르코늄 및 세륨 성분을 개별적인 비혼합 형태로서가 아니라 이와는 대조적으로 본질적으로, 바람직하게는 완전히 고용체 형태의 순수한 혼합 산화물 ZrO_2/CeO_2 형태로서 도입해서 사용 하려고 시도하는 경향이 현저히 증가하고 있다.

그러나, 이러한 경우, 접촉 반응 분야에서는 완전히 통상적인 요건인, 가능한 한 가장 넓고 또한 바람직하게는 열적으로 안정한 비표면적을 갖는 혼합 산화물을 제조할 필요가 있다. 사실상, 측매의 효율이 측매(측매적으로 활성을 갖는상)와 반응 물질 사이의 접촉 면적이 증가함에 따라 일반적으로 더 커진다는 사실을 고려할 때, 사용 전의 새로운 상태에서 뿐만 아니라 다소 고온에서 장기간 사용 후에서도 측매가 가능한 한 분할된 상태로 유지되는 것이 바람직하다. 즉, 측매를 구성하는 고체 입자 또는 미소 결정들은 가능한 한 작고 분리되어야 하며, 이는 고비표면적 및 온도 변화에 대해 비교적 안정한 혼합 산화물로부터 얻을 수 있다.

본 발명은 이러한 요구를 충족시키는 것을 목적으로 한다.

보다 더 정확하게 말해서, 본 발명은 ZrO_2/CeO_2 계의 본질적으로 또는 전적으로 고용체 형태의 혼합 산화물을 기재로 하는 광범위한 조성물(본 명세서에서 광범위한 조성물이라는 용어는 고용체 중의 지르코늄과 세륨의 비가 하기하는 바와 같이 매우 넓은 범위 내에서 다양할 수 있다는 것을 의미함)을 간단하고 경제적이며 재현성 있게 얻을 수 있게 하는 신규 방법을 제공하고자 하는 데 있다: 상기 조성물의 주요 이점중 하나는 심지어 세륨 함량이 높은 경우조차도 큰 비표면적을 가지고, 다른 하나는 심지어 고온에서 하소시킨 후조차도 의미있는 비표면적을 보존한다는 것이다.

이러한 목적을 위하여, 본 발명에서는,

- (i) 첫째, 세륨 졸을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_2 에 대한 지르코늄 졸을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_1 의 비 r ($r=r_1/r_2$)이 5 이상이고 167 미만인 지르코늄 졸 및 세륨 졸을 필요한 화학양론적 비로 혼합하는 단계,
- (ii) 이어서, 상기에서 얻어진 혼합물에 염기를 첨가하는 단계,
- (iii) 이와 같이 하여 생성된 침전물을 회수하는 단계,
- (iv) 최종적으로, 상기 회수된 침전물을 하소시키는 단계

로 주로 이루어지며, 이로부터 개선된 비표면적 특성을 갖는 지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물을 기재로 하는 최종 조성물이 얻어지는 것을 특징으로 하는 지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물 기재 조성물의 제조에 적합한 신규 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 방법에 의해, 약 700 °C의 낮은 온도에서 혼합 산화물 형태의 상들을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 의하면, 고용체 제조 분야에서 현재까지 알려져 있는 온도에 비해 현저히 낮은 반응 온도를 사용함으로써 이로부터 얻어지는 생성물은 자연적으로 접촉 반응 분야에 응용하기에 적합할 정도로 충분히 높은 비표면적을 가질 수 있다. 상기 하소 단계를 수행함으로써, 주로 고용체상을 형성할 수 있고 상기 고용체에 결정성을 부여할 수 있으며(또는) 그의 비표면적을 소정의 용용을 위하여 요구되는 최종적인 값으로 조정할 수 있다.

이와 같이 하여 형성된 삼은 X선 회절 분석법에 의해 명확하게 밝혀진다. 또한, 본 발명에 의하면, 최종적으로 얻어지는 분말의 크기는 단순히 초기에 사용되는 졸의 크기를 조정함으로써 용이하게 조정하고 조절할 수 있다.

그러나, 본 발명의 다른 특징, 국면 및 이점은 후술하는 설명 뿐만 아니라 본 발명을 예시하기 위한 여러 가지 구체적이고 비제한적인 실시예를 읽어봄으로써 보다 더 완전히 분명해질 것이다.

본 발명을 설명함에 있어서, 비표면적은 다음 정기 간행물 (The Journal of the American Chemical Society, 60:3 09 (1938))에 기재되어 있으며 브루나우어 - 엠메트 - 텔러 (Brunauer - Emmett - Teller) 방법으로부터 확립된 ASTM 표준 D 3663 - 78에 따른 질소 흡착에 의해 측정된 B.E.T. 비표면적을 의미한다.

게다가, 지르코늄 및 세륨을 기재로 하는 혼합 산화물이라는 표현이 사용되는 경우, 이 표현은 지르코늄 및(또는) 세륨 산화물 고용체 중에 후술하는 도평(안정화) 성분을 추가로 함유할 수 있는 조성물(및 그의 제조 방법)도 포함하는 것으로 이해해야 한다.

이밖에, 세륨 졸 및 지르코늄 졸이라는 표현은 본 명세서에서는 가장 일반적인 의미로 사용된다. 즉, 이들은 세륨 또는 지르코늄 산화물 및(또는) 수화된 산화물(수산화물)을 기재로 하는 콜로이드 크기의 고체 미립자들이 수성 액체 상증에 혼탁되어 있는 모든 계를 나타내며, 상기 미립자들은 예를 들면 질산 이온, 아세트산 이온 또는 암모늄 이온과 같은 결합 또는 흡착 이온의 잔류량을 임의로 추가로 함유할 수 있다. 이러한 졸에서는 세륨 또는 지르코늄이 전부 콜로이드 형태로 존재하거나 또는 이온 형태 및 콜로이드 형태가 공존하는 것을 발견할 수 있지만, 이온 형태 성분의 비는 졸 중의 전체 미립자의 약 10%를 초과하지 않는다는 것을 알 수 있을 것이다. 본 발명에 의하면, 세륨 및 지르코늄이 전부 콜로

이드 형태로 존재하는 줄을 사용하는 것이 바람직하다.

마지막으로, 출발 줄을 구성하는 콜로이드의 평균 직경은 마이클 (Michael L. McConnell)의 문헌 (the review Analytical Chemistry, 53:8, 1007A (1981))에 기재된 방법에 따른 준탄성 광 확산에 의해 측정되는 콜로이드의 수력학적 평균직경을 나타내는 것으로 이해하여야 한다. 단지 간략하고 명확하게 설명하고자 하는 이유에서, 하기 설명에서 “평균 줄 크기”라는 표현도 주어진 줄을 구성하는 콜로이드의 수력학적 평균 직경을 의미하는 것으로 구별없이 사용한다.

본 발명의 조성물의 제조 방법은 보다 더 상세하게 기술할 것이다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 방법의 제1 단계는 지르코늄 줄 및 세륨 줄의 혼합물을 제조하는 것으로 이루어진다.

본 발명에서 사용되는 출발 지르코늄 줄 및 세륨 줄, 및 그들을 제조하는 여러가지 제조 방법은 당업계 속련자에게 널리 공지되어 있으며, 문헌에 이미 기재되어 있다. 게다가, 이들 줄 중 일부는 상업적으로 입수 가능하다.

따라서, 예를 들면 지르코늄 줄은 용액의 농도가 ZrO_2 농도로 나타내는 경우 바람직하게는 0.1 내지 2 mol/1인 염화지르코늄 또는 질산지르코늄 용액을 140 °C 내지 300 °C, 바람직하게는 150 °C 내지 200 °C의 온도에서 가열 하에 가수분해 시켜서 얻을 수 있다. 또한, 지르코늄 줄은 용액 중의 SO_4^{2-}/ZrO_2 몰비가 바람직하게는 0.34 내지 1이고 용액의 농도가 ZrO_2 농도로 나타내는 경우 바람직하게는 0.1 내지 2 mol/1인 황산지르코늄 용액을 80°C 내지 150°C, 바람직하게는 약 90°C의 온도에서 질산 매질 또는 염산 매질 중에서 가열 하에 가수분해 시켜서 제조할 수도 있다. 이어서, 이와 같이 하여 얻은 염기성 황산지르코늄을 염기, 바람직하게는 암모니아 수용액을 사용하여 pH가 약 8이 될 때까지 중화시키고; 이어서, 이와 같이 하여 얻은 젤을 세척하고 질산 용액을 첨가해서 분산시키며, 이때 분산 매질의 pH는 바람직하게는 0.5 내지 5이다.

본 발명에 의하면, 평균 크기가 5 nm 내지 500 nm, 바람직하게는 10 nm 내지 200 nm인 지르코늄 줄을 사용할 수 있다.

마찬가지로, 본 발명에서 사용되는 세륨 줄은 적합한 기술, 특히 프랑스 특허 공개 제2,583,735호, 동제2,583,736호, 동제2,583,737호, 동제2,596,380호, 동제2,596,382호, 동제2,621,576호 및 동제2,655,972호에 기재된 방법에 따라서 얻을 수 있지만, 이를 특허 문헌의 방법에 한정되는 것은 아니다. 본 명세서에서는 상기 열거된 문헌을 참조 인용한다.

본 발명에서는, 3 내지 100 nm, 바람직하게는 5 내지 50 nm의 평균 크기를 가지는 세륨 줄을 사용하는 것이 가능하다.

출발 줄의 초기 pH값, 농도 및 도입 순서는 생성된 콜로이드 혼합물이 안정하고 균질한 특성을 가질 수 있도록 선택되고 조절된다는 것을 알 수 있다. 이를 위해서는, 다소의 강력한 교반 작업이 필요할 수 있다. 또한, 반응에 사용되고 생성된 혼합물 중에 존재하는 세륨 및 지르코늄의 양은 통상적으로 목적하는 조성물을 얻는데 필요한 화학양론적 비에 대응해야 한다. 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 조성물은 이후에 좀더 상세히 설명될 것이다.

본 발명에 따른 방법의 주요 특징에 따르면, 세륨 줄의 평균 크기에 대한 지르코늄 줄의 평균 크기 (이들 두 평균 크기는 동일한 측정 단위, 예를 들면 nm로 표시됨)의 비는 약 5 이상이어야 한다. 상기 비는 바람직하게는 약 10 이상이며, 더욱 바람직하게는 약 20 이상이다. 약 5 미만의 비로 얻어진 생성물은 특히 불량한 비표면적을 가지며, 어떤 경우에는 촉매로 이용하기에는 매우 불충분한 비표면적을 갖는 것으로 밝혀졌다.

본 발명에 따른 방법의 특히 편리하고 바람직한 실시태양에 따르면, 지르코늄 산화물 ZrO_2 및 (또는) 세륨 산화물 CeO_2 이 단독으로 또한 비혼합된 상태로 존재하는 경우, 이들의 비표면적을 안정화시키는 것으로 이미 알려진 성분들로부터 선택된 제3 성분(또는 도핑 성분)을 상기 혼합물에 추가로 도입할 수도 있다. 상기한 바와 같이 단독으로 사용된 지르코늄 산화물 (지르코니아) 및 (또는) 세륨 산화물의 비표면적을 안정화시키는 것으로 알려진 시약은 놀랍게도 본 발명에 따른 혼합 산화물 형태의 조성물의 비표면적을 실질적으로 상당히 개선할 수 있음을 발견하였다.

본 발명에서 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있는 안정화제로서는 회토류 금속, 특히 이트륨, 란탄, 프라세오디뮴 및 네오디뮴; 알칼리토 금속, 특히 마그네슘, 칼슘 및 바륨; 알루미늄, 규소, 토륨, 스칸듐, 갈륨, 봉소, 티탄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬 또는 비스무트로부터 선택된 성분들을 들 수 있으며, 물론 이들에만 제한되는 것은 아니다. 란탄, 알루미늄 및 규소의 세가지 안정화제가 특히 적합하게 사용된다.

안정화제는 주로 가용성 염의 형태로 혼합물을 도입된다. 물론, 졸 형태의 것이 존재한다면, 졸 형태의 것을 도입하는 것도 배제되지는 않는다. 사용되는 안정화제의 양은 일반적으로 최종 조성물 중의 산화물 형태의 안정화 성분의 함량이 상기 조성물 전체에 대하여 0.1 내지 20 중량%가 될 수 있도록 하는 양이어야 한다.

이와 같이 하여 초기 혼합물을 얻은 후, 본 발명의 방법의 제2 단계에 따라서 이 혼합물에 염기를 첨가한다. 이 경우, 첨가는 미립자들이 완전히 침전될 때까지 수행한다.

본 발명에서 사용되는 염기성 용액은 특히 암모니아, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액일 수 있다. 또한, 암모니아 기체를 사용할 수도 있다. 본 발명에 의하면, 암모니아 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 고체 형태의 염기가 존재하고(또는) 수성 매질 중에 쉽게 용해될 수 있는 경우, 염기를 고체 형태로 초기 혼합물에 직접 도입시킬 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다.

본 발명에서는 사용되는 염기성 용액의 노르말 농도가 중요한 인자는 아니므로, 폭넓은 범위, 예를 들면 0.1 N 내지 1 N 사이일 수 있지만, 농도가 1 내지 5 N인 용액을 사용하는 것이 그래도 역시 바람직하다.

본 발명을 실시함에 있어서, 염기의 첨가량은 침전 완결시의 혼합물의 최종pH가 4보다 크고, 바람직하게는 7 이상이 되도록 결정한다.

상기 첨가는 일단계로, 점차적 또는 연속적 방식으로 수행할 수 있으며, 바람직하게는 교반하면서 수행하는 것이 좋다. 첨가는 실온 (18 내지 25 °C) 내지 반응 혼합물의 환류 온도에서 수행할 수 있으며, 반응 혼합물의 환류 온도는 예를 들면, 120 °C에 달하는 온도일 수 있다. 실온에서 수행하는 것이 바람직하다.

염기성 용액의 첨가가 완결되었을 때, 침전을 완료시키기 위하여 반응 혼합물을 잠시 동안 더 교반시킬 수 있다.

침전 단계가 종결되었을 때, 예를 들면 여과, 침강, 거르기 또는 원심 분리와 같은 통상적인 고체/액체 분리 기술에 의해 혼합물로부터 고체 침전물 덩어리를 분리시켜서 회수한다. 분리 과정을 간단히 수행하는 것을 고려할 때, 여과 작업이 바람직하다.

이어서, 이와 같이 하여 회수된 생성물은 세척시킬 수 있으며, 이때 세척은 물 또는 암모니아 수용액으로 수행할 수 있지만, 물을 이용하여 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 세척하는데 예를 들면 알코올, 케톤, 탄화수소 및 기타 다른 물질과 같은 유기 용매를 사용하는 것이 배제되지는 않는다는 것을 알 수 있다.

잔류하는 물을 제거하기 위해서, 세척된 생성물은 80내지 300 °C, 바람직하게는 100 내지 150 °C의 온도에서, 예를 들면 공기 중에서, 최종적으로 임의로 건조시킬 수 있으며, 건조는 일정한 중량이 얻어질 때까지 계속한다. 또한, 상기 침전 단계로부터 직접 얻은 혼탁액 또는 상기한 바와 같이 분리해서 임의로 세척한 침전물을 물 중에 재현탁시켜서 얻은 혼탁액을 통상적인 분무법에 의해 건조(분무 건조)시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

본 발명에 따른 방법의 마지막 단계에서는, 임의의 세척 및(또는) 건조 후에 회수된 침전물을 하소시켜야 한다. 이러한 하소는 목적하는 혼합 산화물(들)이 완전히 형성될 때까지 수행된다. 또한, 하소는 형성된 고용체상의 결정화를 진행시키고(또는) 완결시킬 수가 있으며, 이용된 하소 온도가 높아질수록 생성물의 비표면적이 낮아진다는 사실을 고려해 볼 때, 하소 온도는 차후에 본 발명의 조성물에 대해 사용될 온도에 따라 최종적으로 조절될 수 있다. 본 발명의 조성물을 형성하는 데 반드시 필요한 온도보다 높은 온도, 더 정확히 말하자면 조성물이 형성된 후에 사용될 온도와 적어도 동일한 온도에서 조성물의 하소를 진행시킴으로써 얻어지는 잊점은 최종 생성물의 특성을 안정화시킬 수 있다는 것이다. 즉, 이러한 과정은 제조 중에 이용된 하소 온도보다 더 심한 열 조건을 접할 때 생성물에서 일어날 수 있는 변화(특히,

비표면적 변화)에 관계된 위험을 제한시키는 것을 목적으로 한다는 점이다.

하소 단계는 일반적으로 공기 중에서 수행되지만, 예를 들면 불활성 기체 하에 수행되는 것도 배제되지 않는다.

상기 설명에서 강조한 바와 같이, 본 발명의 방법에 의하여 약 700°C의 매우 낮은 합성 온도를 이용하여 고용체를 얻을 수 있으며, 이 결과 얻어진 고용체는 가장 높은 비표면적을 갖는다. 고용체가 형성되는 정확한 온도는 주로 고용체의 조성에 좌우되며, 특히 지르코늄 및 세륨의 상대적인 함량 및 도핑 성분의 존재 여부에 좌우될 것이므로, 이 점에 대해서는 일반적인 규칙을 설명할 수가 없다. 그러나, 사실상 최종 하소 단계는 700 내지 1000°C, 바람직하게는 800 내지 1000°C의 범위로 제한된 하소 온도에서 적합하게 수행될 수 있다.

고온, 특히 목적하는 고용체를 형성하고 (또는) X 선에 의해 분명하게 밝히는 데 반드시 필요한 온도보다 높은 온도에서 하소시킨 후조차도, 본 발명에 따라 얻어진 조성물은 전적으로 허용되는 비표면적을 유지한다.

본 발명의 방법에 의하여 얻을 수 있는 조성물에 대해서는 이하에 보다 상세하게 설명될 것이다. 이 조성물은 본 발명의 제2주제를 구성한다.

우선, 본 발명의 조성물은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 높은 비표면적을 갖는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 조성물은 바람직하게는 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 보다 더 바람직하게는 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가진다. 어떤 경우에, 본 발명의 방법에 따라 얻어진 조성물은 심지어 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가질 수도 있다.

또한, 본 발명의 조성물의 다른 유리한 특징으로는, 접촉 반응 분야에서, 특히 배기 머플러에 사용하는 중에 조성물이 비교적 높은 하소 온도에서 하소되는 경우에도 전적으로 적합한 비표면적을 여전히 유지하며, 800°C에서 하소 과정이 수행될 때 본 발명의 조성물은 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가질 수 있으며, 900°C에서 수행될 때 본 발명의 조성물은 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 여전히 유지할 수 있다. 즉, 본 발명의 조성물은 그들의 비표면적에 관해서는 매우 양호한 열적 안정성을 갖는다.

본 발명의 조성물 중의 세륨 및 지르코늄 성분(및 임의로 도핑 성분)의 존재여부는 간단한 화학 분석에 의해 확인될 수 있지만, 통상의 X 선 회절 분석을 이용하는 경우에는 이 성분들이 존재하는 형태를 확인할 수 있다.

상기 설명한 바와 같이, 상기 성분은 주로, 바람직하게는 전적으로 고용체 또는 혼합 산화물 형태의 혼합된 형태로 본 발명의 조성물에 존재한다. 본 발명의 조성물의 X 선 회절 스펙트럼은 특히 입방체 또는 정방형 계로 결정화된 지르코늄 산화물의 상에 대응하는 분명하게 동정가능한 우세한 상이 본 발명의 조성물에 존재한다는 것을 나타내며, 그의 격자 단위 파라메타들이 순수한 지르코니아에 비해 다소 변위되어 있다는 것을 알 수 있으므로 지르코늄 산화물의 결정 격자 중으로 세륨(임의로 도핑 성분)이 혼입되고 따라서 순수 고용체가 얻어졌음을 나타낸다. 세륨 함량이 높은 경우에 비혼합된 또는 ZrO_2 를 함유하는 일정량(미량)의 이산화세륨이 존재하는 것을 관찰할 수 있지만, 두 경우 모두 조성물의 매트릭스에 전체적으로 매봉되어 있다.

본 발명의 방법에 따라 제조된 조성물은 산화물 형태로 세륨 1 내지 49 중량% 및 지르코늄 99 내지 51 중량%를 함유 할 수 있다. 바람직하게는, 세륨 1 내지 30 중량% 및 지르코늄 99 내지 70중량%를 함유할 수 있다. 본 발명의 조성물이 상기한 바와 같이 도핑제를 추가로 함유할 경우, 이 성분의 함량은 산화물 형태로 조성물 전체를 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%일 수 있다.

본 발명에 따라 얻어진 높은 비표면적을 갖는 고용체는 주로 지르코늄을 함유하지만 아주 광범위한 조성 범위를 가질 수 있다. 본 발명의 조성물 중의 세륨 함량의 상한은 실제로 지르코늄 산화물에서의 이 성분의 용해도 한계에 의해서만 정해진다.

따라서, 본 발명에 따른 조성물의 현저하게 높은 비표면적은 이 조성물이 매우 여러가지의 용도를 가질 수 있음을 의미한다. 이들은 접촉 반응 분야에서 촉매로서 및(또는) 촉매 지지체로서 특히 적합하게 사용된다. 이들은 각종 반응, 예를 들면 탈수 반응, 황화수소화 반응, 수소화탈질소 반응 (hydro denitrification), 탈황 반응, 수소화탈황 반응 (hydrode sulphurization), 탈할로겐화수소 반응, 개질 반응 (reforming), 증기 - 개질 반응 (steam - reforming), 크랙킹 반응 (cracking), 수소 침가 크랙킹 반응(hydrocracking), 수소화 반응, 탈수소 반응, 이성질체화 반응, 불균화(不均化) 반응, 육시염소화 반응, 탄화수소 또는 다른 유기 화합물의 탈수소 고리화 반응, 산화 및(또는) 환원 반응, 클라우스(Claus) 반응, 내연 기관의 배기 가스 처리, 탈금속 반응, 메탄화 반응 또는 천이 전환 반응을 수행하는 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용될 수 있다.

그러나, 본 발명에 따른 조성물의 가장 중요한 용도 중의 하나는 앞에서 이미 강조된 바와 같이, 내연 기관의 배기 가스를 처리하기 위한 촉매의 구성 성분으로서의 용도이다. 보다 구체적으로는, 본 발명에 따른 조성물은 디젤 엔진의 배기 가스를 처리하기 위한 촉매 제조용으로 특히 적합하다. 따라서, 이러한 용용 분야에서 본 발명에 따른 조성물은 일반적으로 귀금속과 같은 촉매 활성 성분으로 함침시키기 전후에, 예를 들면 비드 형태로 촉매를 형성하도록 성형시키거나 또는 금속 또는 세라믹 모노리스(monolith)와 같은 내화체의 내장을 형성하는 데 사용되며, 이 내장은 “워시 - 코우트 (wash - coat)”라는 용어로 당업계에 공지되어 있다.

다음 실시예는 본 발명을 한정함이 없이 예시한다.

[실시예 1]

조성이 70중량% ZrO_2 /30 중량% CeO_2 인 혼합 산화물을 최종적으로 얻기 위하여, CeO_2 180 g을 함유하며 평균 쿨로이드 크기가 약 5 nm인 세륨 줄 (프랑스 특허 공개 제2,583,736호에 기재된 바에 따라 제조됨) 7500 g을 ZrO_2 20 중량%를 함유하며 평균 쿨로이드 크기가 100 nm인 지르코늄 줄 2100 g과 혼합시켰다.

격렬하게 교반시키면서 상기 혼합물에 2M 암모니아 수용액 450 g을 침가하였다. 침전 혼합물의 최종 pH는 약 7.5이었다. 이와 같이 하여 생성된 침전물을 여과해서 회수한 후, 물로 세척하고, 최종적으로 오븐 중에서 120°C에서 16 시간 동안 건조시켰다.

공기 중에서 여러 온도에서 하소시킨 후 얻어진 생성물들은 다음과 같은 BET 비표면적을 가졌다:

- 600 °C, 6 시간: $76 \text{ m}^2/\text{g}$
- 800 °C, 3 시간: $34 \text{ m}^2/\text{g}$
- 900 °C, 6 시간: $25 \text{ m}^2/\text{g}$

X선 회절 스펙트럼을 분석한 결과, 900°C에서 하소시킨 생성물에서 다음과 같은 고용체가 존재한다는 것이 관찰되었다.

- 제1 고용체 삼은 ZnO_2 중의 약 5중량% CeO_2 로 이루어지고; 이 고용체중의 미소 결정의 평균 크기는 약 10 nm임.
- 제2 고용체 삼은 CeO_2 중의 약 40 중량% ZrO_2 로 이루어지고; 이 고용체중의 미소 결정의 평균 크기는 약 9 nm임.

또한, 1000°C에서 하소시킨 후 얻어진 생성물의 산소 보유 용량 (OSC)을 하기 시험에 따라서 측정하였다. 이때, 측정된 값은 3.8 ml CO/g CeO_2 이었다.

[산소 보유 용량 측정 방법]

1000°C에서 하소시킨 생성물 0.3 g 덩어리를 압력 2 바아 및 유속 10 l/h의 헬륨으로 이루어진 기류로 처리하였다. 이 운반 기체에 5 % 농도의 일산화탄소 또는 2.5 %농도의 산소를 펄스 형태로 주입시켰다.

시험은 다음과 같은 순서로 수행하였다:

- 헬륨 하에서 400 °C로 온도 상승
- 일련의 산소 펄스 송출
- 일련의 CO 펄스 송출
- 일련의 새로운 O₂ 펄스 송출
- CO 펄스 및 O₂ 펄스의 교대 송출

산소 보유 용량을 측정 및 평가하기 위하여, CO 및 O₂ 펄스의 교대 송출로 이루어지는 상기 시험의 마지막 단계를 수행하는 동안 CeO₂ 1g 당 발생하는 평균CO 소비량 (ml)을 측정하였다.

산소 보유 용량을 ml O₂/g CeO₂ 단위로 나타내기 위해서는 ml CO/g CeO₂ 단위로 나타낸 상기 값을 2로 나누어준다.

[실시예 2]

평균 콜로이드 크기가 약 50 nm인 지르코늄 콜을 사용하는 것 ($r=10$)을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

900°C에서 6시간 동안 하소시킨 후 얻어진 생성물의 특성은 다음과 같았다:

- BET 비표면적: 20 m²/g
- X선에 의해 검출된 상:

* 제1 고용체: ZrO₂ 중의 약 25중량%의 CeO₂로 이루어지고, 이 고용체를 구성하는 미소 결정의 평균 크기는 약 11 nm임.

* 제2고용체: CeO₂ 중의 ZrO₂로 이루어지고, 이 고용체를 구성하는 미소 결정의 평균 크기는 약 6.5 nm임.

1000°C에서 하소시킨 생성물에 대해 측정된 산소 보유 용량은 2.8 ml CO/g CeO₂ 이었다.

[실시예 3]

평균 콜로이드 크기가 약 15 nm인 세륨 콜을 사용하는 것 ($r=6.5$)을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

900°C에서 6 시간 동안 하소시킨 후 얻어지는 생성물의 BET 비표면적은 22m²/g이었다.

[실시예 4]

이 실시예는 도핑제로서 알루미늄을 사용하는 본 발명의 실시 태양을 예시한다.

혼합물에 베마이트 콜을 도핑제로서 추가 함유시키는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 알루미나 Al₂O₃ 15 중량%로 도핑된 본 발명의 조성물을 얻었다.

900°C에서 6시간 동안 하소시킨 후 얻어진 생성물의 BET 비표면적은 $39 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[실시예 5 (비교예)]

평균 콜로이드 크기가 약 10 nm인 지르코늄 줄을 사용하는 것 ($r=2$)을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

900°C에서 6시간 동안 하소시킨 후 얻어진 생성물의 BET 비표면적은 불과 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

또한, 1000°C에서 하소시킨 생성물에 대해 측정된 산소 보유 용량은 불과 $1.6 \text{ ml CO/g CeO}_2$ 이었다.

[실시예 6 (비교예)]

평균 콜로이드 직경이 약 50 nm인 지르코늄 줄 및 평균 콜로이드 직경이 약 15 nm인 세륨 줄을 사용하는 것 ($r=3.5$)을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

900°C에서 6시간 동안 하소시킨 후 얻어진 생성물의 BET 비표면적은 $18 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[실시예 7 (비교예)]

하소시킨 후 얻어지는 최종 조성물에서 산화물의 질량비가 ZrO_2 80 % 및 CeO_2 20 %가 될 수 있게 하는 농도 비로 질산지르코늄 및 질산세륨(가용성 염)을 함유하는 혼합 용액에 탄산수소암모늄을 첨가함으로써 여러 가지 상이한 pH에서 침전을 수행하였다.

이와 같이 하여 얻은 침전물을 여과시켜서 회수한 후 세척시키고·최종적으로 건조시켰다.

pH 4 및 pH 8 각각에서 침전된 두 생성물을 공기 중에서 900°C에서 6시간 동안 하소시킨 후 얻어진 BET 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

(57) 청구항 범위

청구항 1.

(i) 세륨 줄을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_2 에 대한 지르코늄 줄을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_1 의 비 r_1/r_2 가 5 이상이고 167 미만인 지르코늄 줄 및 세륨 줄을 최종 목적 조성물의 화학양론적 비에 대응하는 비로 혼합하는 단계, (ii) 상기 혼합물에 염기를 첨가하는 단계, (iii) 이와 같이 하여 생성된 침전물을 회수하는 단계 및 (iv) 상기 회수된 침전물을 하소시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 및 세륨의 혼합 산화물 기재 조성물의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 지르코늄 줄을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_1 이 5 nm 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 평균 직경 r_1 이 10 nm 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세륨 줄을 구성하는 입자들의 평균 직경 r_2 가 3 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 평균 직경 r_2 가 5 nm 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비 r 이 10 이상이고 167 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 비 r 이 20 이상이고 167 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물에 지르코늄 산화물 및(또는) 세륨 산화물의 비표면적을 열적으로 안정화시키기 위한 시약으로서 화토류 금속, 알칼리토금속, 알루미늄, 규소, 토륨, 스칸듐, 갈륨, 봉소, 티탄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬 또는 비스무스 중에서 선택된 물질을 단독 또는 혼합물로서 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 도핑 성분이 란탄, 알루미늄 및 규소 중에서 선택된 물질인 것인 방법.

청구항 10.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염기가 암모니아, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 암모니아 수용액이 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염기의 첨가를 침전 혼합물의 최종 pH가 4 이상이 될 때까지 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 pH가 7 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 침전물이 여과에 의해 회수되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회수된 침전물이 세척되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 회수된 침전물을 임의로 세척하고 건조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하소가 700°C 내지 1000°C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 온도가 800°C 내지 1000°C인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 산화물 형태로 지르코늄 51 내지 99 중량% 및 세륨 1 내지 49 중량%를 함유하는 조성물을 얻기 위한 방법.

청구항 20.

제19항에 있어서, 상기 도핑 성분을 산화물 형태로 0.1 내지 20 중량%를 추가 함유하는 조성물을 얻기 위한 방법.